

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2 781 496
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : 98 09310

(51) Int Cl⁷ : C 09 J 151/06, C 09 J 11/08, B 65 D 39/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.07.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.01.00 Bulletin 00/04.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : *RAPID SA Société anonyme — FR.*

(72) Inventeur(s) : LEON JEAN PIERRE RENE, VIGOU-
ROUX PHILIPPE et PIERROT JEAN MICHEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

(54) COMPOSITION THERMOCOLLANTE, UTILISATION DE CELLE-CI ET BOUCHON D'OBTURATION FABRIQUE
A PARTIR DE CETTE COMPOSITION.

(57) L'invention concerne une composition thermocollante.
La composition de l'invention est du type comprenant un
composant adhésif et un composant formant armature, le
composant adhésif étant un copolymère d'éthylène-acétate
de vinyle greffé anhydride maléique ou modifié pour avoir
des fonctions époxy et le composant formant armature étant
sélectionné parmi un polyéther bloc amide modifié ou non et
un polyéther bloc ester.

La composition de l'invention trouve application notam-
ment pour la fabrication d'obturateurs.



L'invention se rapporte à une composition thermocollante ainsi qu'à son utilisation, en particulier pour la fabrication d'un bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque.

5 Elle concerne également un bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque constitué de la composition thermocollante de l'invention.

Il a déjà été proposé des obturateurs pour boucher une ouverture quelconque et plus particulièrement une
10 ouverture dans une pièce métallique.

Par exemple, on a déjà proposé des obturateurs constitués d'une matière plastique à base de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP), ou d'un mélange de polypropylène et d'un terpolymère d'éthylène propylène
15 diène (PP/EPDM).

Un tel obturateur est constitué d'un corps en la matière plastique voulue ayant la forme de l'ouverture à obturer et comporte une simple ou double lèvre d'étanchéité située le plus souvent en prolongement du
20 corps de l'obturateur.

Cet obturateur était placé dans l'ouverture à obturer sans aucun traitement ultérieur. Cependant, l'étanchéité à l'eau de ruissellement, et à la poussière de cet obturateur est faible. De plus, lorsqu'on applique
25 une pression sur cet obturateur en place, celui-ci se décolle aisément.

On a alors proposé un obturateur constitué d'un corps en acier et d'un cordon de colle fusible à chaud (hot melt) déposé sur la surface périphérique du corps.
30 Des pattes d'accrochage sont disposées à la périphérie du corps de l'obturateur afin de maintenir en place cet obturateur. Une fois l'obturateur positionné sur l'ouverture, l'ensemble est passé dans une étuve et la colle constituant le cordon de colle fusible fond et,
35 lors du refroidissement de l'ensemble, durcit. Ainsi, on réalise l'étanchéité obturateur/support de l'ouverture à obturer. La colle fusible (hot melt) qui est utilisée est

une colle à base d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de ses dérivés.

Cependant, le corps métallique d'un tel obturateur pose des problèmes lors de son encastrement dans l'ouverture à obturer en raison de sa dureté et de son manque de flexibilité.

Afin d'éviter ce problème dû au corps métallique de l'obturateur lui-même, on a également proposé des obturateurs dont le corps est en matière plastique et, comportant un cordon de colle fusible déposé sur la surface périphérique de ce corps.

L'étanchéité de l'obturateur sur le support comportant l'ouverture à obturer est réalisée de la même manière que précédemment par un passage en étuve.

Plus précisément, un tel obturateur est généralement composé d'un corps constitué de polyamide 66 ou d'un alliage de polyamide et de polypropylène et, le cordon de colle fusible est un cordon de colle à base d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle et de ses dérivés.

Ce type d'obturateur avec cordon de colle présente une bonne étanchéité à l'eau de ruissellement, à la poussière ainsi qu'à la pression mais son procédé de fabrication implique une étape de fabrication du corps et une étape de fabrication et positionnement du cordon de colle. Ce procédé est donc long et compliqué à mettre en oeuvre et nécessite, de plus, un appareillage spécifique.

Il est donc souhaitable de simplifier le procédé de fabrication de ce type d'obturateur et d'en améliorer la reproductibilité.

L'invention vise à pallier les inconvénients ci-dessus des obturateurs de l'art antérieur en proposant un obturateur constitué d'une seule et même matière qui, lors d'un passage en étuve, permette d'obturer l'ouverture, par exemple d'une plaque métallique, tout en réalisant l'étanchéité voulue à l'eau de ruissellement, à

la poussière et à la pression, et qui soit réalisable à un coût faible, par un procédé simple et reproductible.

A cet effet, l'invention propose une composition thermocollante du type comprenant un composant adhésif et
5 un composant formant armature caractérisée en ce que :

- a) le composant adhésif est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) greffé anhydride maléique, et/ou polyéthylène (PE) et/ou polypropylène ou modifié pour avoir des fonctions époxy, et
- 10 b) le composant formant armature est un polyéther bloc ester (COPE) ou un un polyéther bloc amide (PEBA) optionnellement en mélange avec un copolymère d'éthylène-propylène, ledit copolymère d'éthylène-propylène pouvant être remplacé en totalité ou en partie par un terpolymère
15 d'éthylène-propylène-diène (EPDM).

Selon une caractéristique de la composition de l'invention, ledit EVA greffé anhydride maléique contient entre 0,5 % et 40 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,05 % et 15 % en poids d'anhydride maléique, le
20 reste étant de l'éthylène.

Plus préférablement, ledit EVA greffé anhydride maléique contient entre 5 % et 25 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 10 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène. Le
25 plus préférablement, ledit EVA greffé anhydride maléique contient 14 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,8 % et 1 % en poids d'anhydride maléique.

Lorsque l'EVA est modifié pour avoir des fonctions époxy, les fonctions époxy sont de préférence amenées par
30 du méthacrylate de glycidyle ou un acide acrylique ou un acide méthacrylique.

De préférence, l'EVA contiendra alors de 1 à 10 % en poids d'unités méthacrylate de glycidyle.

Selon un mode de réalisation de la composition de
35 l'invention, le composant formant armature est un polyéther bloc ester (COPE) dont la partie ester est constituée par du poly(butylène téréphtalate) (PBTP) et

dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol.

Selon un autre mode de réalisation de la composition de l'invention, le matériau d'armature est du
5 PEBA en mélange avec un copolymère d'éthylène-propylène et/ou un terpolymère d'éthylène-propylène diène, dans lequel le PEBA est constitué de blocs de polyamide 6 et de segments éther à base d'éthylène glycol et/ou propylène glycol et le diène du terpolymère d'éthylène-
10 propylène-diène, lorsque présent, est du butadiène.

De préférence dans les compositions de l'invention, le rapport en poids entre ledit composant adhésif et ledit composant formant armature est compris entre 80 :20 et 70 :30.

15 Lorsque le composant formant armature est un polyéther bloc ester, le rapport en poids préféré entre le composant adhésif et le polyéther bloc ester est de préférence de 60 :40.

Le rapport en poids préféré entre le composant
20 adhésif et le composant formant armature est de 75 :25, lorsque le composant formant armature est un mélange de PEBA et d'un copolymère d'éthylène propylène et/ou d'un EPDM.

La composition de l'invention peut de plus
25 comprendre des additifs tels que des résines collantes au toucher, des agents ignifugeants, des agents de renforcement, des agents anti-statiques, des agents anti-fongicides, des anti-coagulants, des stabilisants contre la décomposition par la lumière ou la chaleur, des
30 colorants ainsi que des charges, seuls ou en mélange de plusieurs.

Une composition préférée de l'invention comportera outre le composant adhésif et le composant formant armature, une résine conférant un collant au toucher à
35 froid.

Des résines conférant un collant au toucher à froid préférées sont du type ester glycolique, tel que du type

ester de diéthylène glycol et ester de dipropylène glycol.

Dans ce cas, la composition de l'invention contient de préférence entre 0,2 % et 10 % en poids de résine
5 conférant un collant au toucher, par rapport au poids total de la composition de l'invention.

L'invention propose également un bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque faite dans un support métallique, comprenant la composition de
10 l'invention.

Ce bouchon d'obturation peut être composé entièrement de la composition de l'invention.

En particulier, ce bouchon d'obturation comprend une surface de dimensions supérieures à celles de
15 l'ouverture à obturer ainsi qu'un moyen d'accrochage dans ladite ouverture.

Ce bouchon d'obturation peut être composé entièrement de la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré du bouchon
20 d'obturation de l'invention, celui-ci est composé d'une plaque en un matériau ayant une température de fusion-décomposition supérieure à la température maximale atteint lors du passage en étuve qui est utilisé pour coller le bouchon sur son support et ayant des dimensions
25 supérieures à l'ouverture à obturer sur au moins une de ses faces, plaque qui est revêtue d'un film fait d'une composition de l'invention contenant une résine collante au toucher à froid.

Dans ce cas, la résine collante au toucher à froid
30 préférée est une résine du type ester glycolique. Tout particulièrement on préfère une résine collante au toucher à froid qui est un ester de diéthylène glycol ou un ester de propylène glycol.

Toujours dans ce cas, le matériau dont la plaque
35 est constituée pourra être une composition de l'invention sans résine collante au toucher, un métal, un élastomère, un élastomère alvéolé, un plastique rigide, du

polytétrafluoroéthylène, une composition thermofusible contenant un agent d'expansion se décomposant à une température supérieure ou égale à 140°C.

5 Selon une caractéristique du bouchon obturateur selon ce mode de réalisation, la plaque a une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 5 mm et le film a une épaisseur comprise entre 0,3 mm et 3 mm.

10 L'invention englobe également l'utilisation de la composition de l'invention pour la fabrication d'un bouchon pour obturer une ouverture quelconque de tout type de support ou de tout autre type de produit industriel.

15 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques, et avantages de celle-ci apparaîtront mieux dans la description détaillée qui suit et se réfère aux dessins annexés donnés uniquement à titre d'exemple, et dans lesquels :

- la figure 1A est une vue en perspective et côté dessous, d'un bouchon de l'art antérieur ;

20 - la figure 1B est une vue en élévation de côté de l'obturateur représenté en figure 1A mais en position monté sur le support métallique ;

- la figure 2A est une vue de dessous, en perspective d'un autre obturateur selon l'art antérieur comprenant un cordon de colle qui est représenté
25 séparément sur cette figure ;

- la figure 2B est une vue en perspective, de dessous, de l'obturateur de la figure 2A représenté avec le cordon de colle en place sur l'obturateur ;

30 - la figure 2C est une vue en perspective côté dessus, de l'obturateur représenté en figure 2B monté sur un support métallique ;

- la figure 2D est une vue de côté en élévation de l'obturateur visible sur la figure 2C ;

35 - la figure 3A est une vue de dessous en perspective d'un premier mode de réalisation de l'obturateur selon l'invention ;

- la figure 3B est une vue en perspective de côté de l'obturateur représenté en figure 3A monté sur un support métallique ;

5 - la figure 3C est une vue de côté de l'obturateur de la figure 3B ;

- la figure 3D est une vue en élévation de l'obturateur de la figure 3A ;

- la figure 3E est une vue en coupe suivant la ligne IIIIE-IIIIE de la figure 3D ;

10 - la figure 3F est une vue de dessus de l'obturateur suivant la flèche IIIF de la figure 3E ;

- la figure 3G est une vue de dessus d'une variante d'obturateur ;

15 - la figure 3H est une vue en coupe suivant la ligne IIIH-IIIH de la figure 3G, d'une variante d'obturateur sans patte d'accrochage ;

- la figure 4A est une vue en coupe de côté d'une autre variante de l'obturateur de l'invention ;

20 - la figure 4B est une vue en coupe de côté d'encore une autre variante d'un obturateur de l'invention.

- la figure 5 est une photographie illustrant les résultats des tests de tenue en température d'une composition thermocollante n'entrant pas dans le cadre de
25 l'invention ;

- la figure 6A est une photographie permettant de comparer un obturateur fabriqué avec une composition n'entrant pas dans le cadre de l'invention (échantillon 5B) avec un obturateur fabriqué avec une composition
30 selon l'invention (échantillon 8B), après passage à l'étuve ;

- la figure 6B est une photographie permettant de comparer un obturateur fabriqué à partir d'une composition entrant dans le cadre de l'invention avant et
35 après passage à l'étuve ;

- la figure 7 est une photographie prise de dessus d'un autre obturateur fabriqué à partir d'une autre

composition entrant dans le cadre de l'invention et monté sur un support, avant passage et après passage en étuve ;

- la figure 8A est une vue schématique en élévation d'un appareil de test permettant de mesurer l'étanchéité à l'eau d'un obturateur testé en position verticale ;

- la figure 8B représente le même appareil de test pour mesurer l'étanchéité à l'eau d'un obturateur testé en position horizontale ;

- la figure 9 est une vue en élévation et en coupe d'un appareil de test de la résistance au décollement utilisé pour tester les obturateurs ;

- la figure 10A est une vue en plan schématique d'une éprouvette, avant passage en étuve, pour la détermination du retrait de la composition ;

- la figure 10B est une vue en plan schématique d'une éprouvette après passage en étuve, pour la mesure du retrait de la composition ;

- la figure 11A est une vue schématique de côté en coupe d'une éprouvette fabriquée à partir d'une composition thermocollante, montée au-dessus d'une ouverture sur un support métallique, avant passage en étuve ; et

- la figure 11B est une vue en coupe similaire à la figure 11A mais après passage en étuve, pour mesurer la flèche des échantillons testés.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on décrira tout d'abord les obturateurs de l'art antérieur.

En se référant aux figures 1A et 1B, un exemple de réalisation d'un obturateur monomatériau de l'art antérieur est constitué d'une seule et même matière plastique et comprend essentiellement une lèvre d'étanchéité 2, un corps 1 et des pattes d'accrochage 3. Le corps 1 a sensiblement le même diamètre que l'ouverture à obturer dans un support de préférence métallique, et les lèvres d'étanchéité 2, comme montré en figure 1B débordent sur le dessus du support métallique 4 alors que les pattes d'accrochage 3 vont maintenir le

bouchon obturateur en place par accrochage à l'intérieur de l'ouverture et en dessous du support métallique 4.

Comme on l'a déjà dit, un tel obturateur qui n'est maintenu en place que par ses pattes d'accrochage ne présente qu'une très faible étanchéité à l'eau et aux poussières et aucune étanchéité à la pression. En effet, par une simple pression manuelle, le bouchon obturateur sort de l'ouverture à obturer.

Pour résoudre ce problème d'étanchéité, un autre obturateur de l'art antérieur est tel que celui représenté aux figures 2A, 2B, 2C et 2D. Cet obturateur bi-composants comprend essentiellement un corps 1 en plastique ou en métal ayant sensiblement la forme et les dimensions de l'ouverture à obturer, des lèvres d'étanchéité 2 constituées de la même matière que le corps 1 et ayant des dimensions supérieures à l'ouverture à obturer et comprend des pattes d'accrochage 3 faites du même matériau que le corps 1 et les lèvres d'étanchéité 2.

Comme montré en figure 2A, cet obturateur de l'art antérieur comprend de plus un cordon de colle 5 représenté séparément en figure 2A et représenté en position monté sur l'obturateur en figure 2B. Ce bouchon obturateur avec le cordon de colle monté est ensuite placé sur l'ouverture du support métallique 4 à obturer avec les pattes d'accrochage s'insérant dans l'ouverture et maintenant l'obturateur en position par accrochage sur le dessous du support métallique 4. L'ensemble est ensuite passé dans une étuve à une température provoquant la fusion du cordon de colle qui durcit et adhère au support métallique et au corps de l'obturateur lors du refroidissement qui suit après sortie de l'étuve.

Le cordon de colle est généralement constitué d'un adhésif à fusion, également appelé dans l'art «hot melt» et qui est un adhésif à base d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et de ses dérivés. Comme on l'a déjà dit également, l'étanchéité à l'eau, à la poussière

et à la pression de cet obturateur est bonne mais son procédé de fabrication est complexe, pose des problèmes de reproductibilité et nécessite un appareillage spécifique.

5 Dans cet obturateur de l'art antérieur, le corps 1 peut être composé de métal ou d'une matière plastique.

Lorsque le corps 1 est en plastique, les matières généralement utilisées pour fabriquer ce corps sont de la série du polyamide 66 ou des alliages de polyamide et de
10 polypropylène.

Il est à noter que le coût de fabrication de tels obturateurs bi-composants est élevé.

Par conséquent il existe dans l'art un besoin pour un obturateur constitué d'une matière qui puisse être
15 moulée facilement en toute forme désirée, qui soit flexible de façon à être facilement insérée dans une ouverture à obturer, qui après passage en étuve adhère au support métallique dont une ouverture est à obturer, et sans présenter de déformations à chaud trop importantes
20 et qui adhère à tout type de support, en particulier métallique.

Autrement dit, l'invention vise à fournir une composition thermocollante :

- qui soit facile à mettre en oeuvre et en forme,
- 25 - qui subisse sans aucune altération chimique une première étape de chauffage de 15 à 30 minutes à 140°C et une seconde étape de chauffage de 30 à 45 minutes à 195°C, qui sont les couples temps/températures minimaux et maximaux atteints dans les étuves actuellement
30 utilisées dans l'industrie pour réaliser l'adhésion du bouchon obturateur sur les supports métalliques,
- qui adhère à tout type de support, en particulier métallique après ces cycles de chauffage,
- qui soit facile à mouler,
- 35 - qui ne se déforme pas ou peu après avoir subi un ou plusieurs passages en étuve aux températures et pendant les temps définis ci-dessus, et

- qui après les passages en étuve tels que définis ci-dessus, après avoir été placé au-dessus d'un orifice à obturer, adhère au support, et ne subisse pas de déformations et qui soit étanche à l'eau pendant au moins
5 1 heure sous une pression minimale de 0,1 bar..

De plus, cette composition thermocollante, une fois moulée en un obturateur et collée sur le support, ne doit pas perdre ses qualités d'adhésion, d'étanchéité à l'eau et à la pression et garder sa forme, même si la
10 température à laquelle est soumis cet obturateur varie de -40°C à +80°C, ce qui représente les conditions d'utilisation envisagées des pièces métalliques comportant les obturateurs de l'invention.

La composition thermocollante selon l'invention est
15 constituée de deux composants, à savoir un mélange adhésif caractérisé par une température de fusion inférieure à la température minimale des étuves utilisées actuellement, c'est-à-dire 140°C et un second composant dit «matière d'armature» caractérisé par un point de
20 fusion supérieur à la température maximale atteignable actuellement dans une étuve, c'est-à-dire 195°C. Le mélange adhésif permettra de coller le bouchon obturateur réalisé à partir de la composition thermocollante de l'invention sur le support métallique comprenant
25 l'ouverture à obturer, afin de maintenir en place l'obturateur et d'assurer l'étanchéité voulue à l'eau, à la poussière et à la pression alors que la matière d'armature permettra de maintenir sensiblement la forme et les dimensions du bouchon obturateur réalisé avec la
30 composition thermocollante de l'invention, pendant l'opération de fusion de l'adhésif et donc de collage du bouchon obturateur sur le support métallique.

Après de nombreux essais sur différentes compositions du type comprenant un adhésif et d'une
35 matière formant armature, on a découvert qu'une composition thermocollante comprenant :

- en tant que mélange adhésif soit un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) greffé d'anhydride maléique éventuellement de plus greffé polyéthylène et/ou polypropylène soit un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle modifié pour avoir des fonctions époxy et,

- en tant que composant d'armature soit un polyéther bloc amide (PEBA) optionnellement modifié par un copolymère d'éthylène-propylène et/ou un terpolymère d'éthylène propylène diène (EPDM), soit un polyéther bloc ester (COPE),

permettait d'obtenir un obturateur ayant toutes les propriétés requises décrites ci-dessus.

Pour démontrer les propriétés supérieures de la composition de l'invention par rapport à des compositions n'entrant pas dans le cadre de l'invention, différents tests ont été effectués.

Ainsi, différentes compositions comprenant différents adhésifs et différents matériaux d'armature tels que montrés au Tableau 1 ci-après ont tout d'abord été testées quant à la déformation à chaud. Ces tests ont été réalisés sur des plaquettes rectangulaires de dimensions, avant test, de 50 mm x 40 mm et d'une épaisseur de 2,0 mm. Tout d'abord, ces plaquettes ont été placées sur une plaque métallique percée. Le trou de la plaque métallique est un oblong de 20 mm x 40 mm, comme montré sur la figure 5.

Des éprouvettes ayant chacune des compositions montrées au Tableau 1 ont été placées chacune sur une plaque percée et passées dans une étuve tout d'abord à basse température c'est-à-dire à 140°C pendant 30 minutes, puis à haute température c'est-à-dire à 195°C pendant 30 minutes qui sont les couples temps/température choisis comme représentatifs de ceux utilisés actuellement.

On a alors évalué visuellement :

1) Si après chacun ces cycles de traitement thermique, la composition garde une viscosité suffisante pour ne pas s'écouler à travers la plaque percée ;

2) Si l'adhésion au support métallique constitué
5 par la plaque percée est suffisante ;

3) Si le retrait est acceptable pour la fonction d'obturation voulue (étanchéité maintenue) ;

4) Si la flèche de l'éprouvette au travers du trou est acceptable.

10 La figure 5 est une photographie des résultats de ces tests effectués sur des échantillons dont la composition n'entre pas dans le cadre de l'invention.

Ainsi, on peut constater que ces compositions n'entrant pas dans le cadre de l'invention ne permettent
15 pas d'obtenir lors d'un passage en étuve à 195°C pendant 30 minutes, la fonction d'obturation voulue puisque tous les échantillons ont fondu et sont passés au travers de l'oblong de la plaque percée.

Le rapport en poids de l'adhésif au composant
20 d'armature était pour chacun de ces échantillons de 25 :75.

Les différents adhésifs testés sont :

A : Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, noté EVA dans le Tableau 1.

25 B : Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique, noté B dans le Tableau 1. Cet adhésif est celui sélectionné dans l'invention, car c'est celui avec lequel les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'utilisé avec les compositions d'armature
30 sélectionnées dans l'invention, comme prouvé par les résultats des différents tests qui seront explicités dans ce qui suit.

C : Copolymère d'éthylène-ester acrylique.

35 D : Terpolymère d'éthylène-ester acrylique-anhydride maléique.

Différents composants d'armature ont également été testés en mélange avec chacun des additifs ci-dessus. Ces composants d'armature sont les suivants :

- 1 : Polyamide 6, noté PA 6 dans le Tableau 1.
- 5 2. Polyamide 66, noté PA 66 dans le Tableau 1.
3. Polyamide 11, noté PA11 dans le Tableau 1.
4. Polyéther bloc amide, noté PEBA dans le Tableau 1. C'est un des composants d'armature sélectionné dans la composition de l'invention.
- 10 5. Alliage de polyamide et de polypropylène noté alliage PA/PP dans le Tableau 1.
6. Polyoxyméthylène noté POM dans le Tableau 1.
7. Mélange de propylène et d'un terpolymène d'éthylène propylène diène, noté PP/EPDM dans le Tableau 1.
- 15 8. Polyéther bloc ester noté COPE dans le Tableau 1. Ce composant d'armature est un de ceux sélectionnés pour la composition de l'invention.
9. Terpolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène, noté ABS dans le Tableau 1.
- 20

Chacune des compositions testées a été référencée par un chiffre suivi d'une lettre majuscule. Le chiffre correspond à la nature du composant d'armature tel qu'identifié ci-dessus et la lettre majuscule correspond à l'adhésif tel qu'identifié ci-dessus.

Ainsi, l'échantillon 1A est un échantillon préparé à partir d'une composition comprenant 75 % en poids d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle et 25 % en poids de polyamide 6 et l'échantillon 4D correspond à une composition comprenant 75 % en poids d'un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique en tant qu'adhésif et 25 % en poids de polyéther bloc amide en tant que composant d'armature.

Ces références sont utilisées tout au long de la description qui suit et dans les tableaux qui suivent et représentent toujours les mêmes compositions.

Le Tableau 1 ci-après montre chacune des compositions ainsi testées.

TABLEAU 1

Adhésif	EVA	EVA modifié anhydride maléique, B	Copolymère éthylène-ester acrylique, C	Terpolymère éthylène-ester acrylique-anhydride maléique, D
armature	A			
PA 6	1A	1B	1C	1D
PA 66	2A	2B	2C	2D
PA 11	3A	3B	3C	3D
PEBA	4A	4B	4C	4D
Alliage PA/PP	5A	5B	5C	5D
POM	6A	6B	6C	6D
PP/EPDM	7A	7B	7C	7D
COPE	8A	8B	8C	8D
ABS	9A	9B	9C	9D

Les résultats des observations visuelles effectuées sur chacun des échantillons montrés au Tableau 1 après passage à l'étuve 30 minutes à 140°C, puis passage 30 minutes à 195°C sont regroupés au Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

après 30 minutes à 140°C						après 30 minutes à 195°C				
Echantillon	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
1A	non	mauvaise	moyen	non mesurée	pas étanche	non	bonne	faible	acceptable	jaunit
1B	non	acceptable	moyen			non	bonne	faible	•	jaunit
1C	non	acceptable	moyen	non mesurée		non	bonne	faible	•	jaunit
1D	non	mauvaise	fort	non mesurée	pas étanche	non	bonne	fort	•	jaunit
2A	non	acceptable	faible	non mesurée		non	bonne	faible	•	
2B	non	acceptable	fort	non mesurée		non	bonne	fort	•	
2C	non	acceptable	faible	non mesurée		non	bonne	faible	•	

TABLEAU 2 (SUITE 1)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Plêche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Plêche	Autres observations
2D	non	acceptable	moyen	non mesurée		non	bonne	fort		
3A	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesurable	mesurable	
3B	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesurable	mesurable	
3C	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesurable	mesurable	
3D	non	acceptable	faible	non mesurée		oui	non	mesurable	mesurable	

TABLEAU 2 (SUITE 2)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passege au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passege au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
4A	non	acceptable	fort		pas de changement de couleur	non	bonne	très faible	importante	couleur jaune
4B	non	acceptable	faible		pas de changement de couleur	non	bonne	faible	acceptable	couleur jaune
4C	non	acceptable	faible		pas de changement de couleur	non	bonne	faible	acceptable	couleur jaune
4D	non	acceptable	fort		pas de changement de couleur	non	bonne	fort	faible	couleur jaune
5A	non	acceptable	faible	acceptable	pas de changement de couleur	non	bonne	faible	acceptable	rosé

TABLEAU 2 (SUITE 3)

Echantillon	après 10 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
5B	non	acceptable	faible	acceptable	pas de changement de couleur	non	bonne	faible	importante	rosé
5C	non	acceptable	fort	importante	pas de changement de couleur	non	bonne	fort	importante	rosé
5D	non	acceptable	fort	importante	pas de changement de couleur	non	bonne	moyen	faible	rosé
6A	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	raibles	
6B	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	raibles	
6C	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	raibles	

TABLEAU 2 (SUITE 4)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C					après 30 minutes à 195°C				
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
6D	non	acceptable	aucun	nulle		oui	non	mesu	faibles	
7A	oui					oui	non	mesu	ré	
7B	non	acceptable	moyen	importante		oui	non	mesu	ré	
7C	oui					oui	non	mesu	ré	
7D	oui			.		oui	non	mesu	ré	
8A	non	nulle				non	acceptable	très faible	nulle	
8B	non	acceptable	très faible	nulle		non	acceptable	très faible	nulle	

TABLEAU 2 (SUITE 5)

Echantillon	après 30 minutes à 140°C						après 30 minutes à 195°C			
	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations	Passage au travers de la plaquette	Adhésion	Retrait	Flèche	Autres observations
8C	non	nulle	très faible	nulle		non	acceptable	très faible	nulle	
8D	non	acceptable	très faible	nulle		non	acceptable	très faible	nulle	
9A	non	acceptable	moyen	très importante		oui	non	mesuré		
9B	non	acceptable	fort	moyenne		oui	non	mesuré		
9C	non	acceptable	fort	moyenne		oui	non	mesuré		
9D	non	acceptable	fort	moyenne		oui	non	mesuré		

Comme on peut le voir à partir du Tableau 2, les compositions dans lesquelles le matériau d'armature est du polyamide 11, un mélange de polypropylène et d'un terpolymère d'éthylène-propylène-diène ou de l'acrylonitrile-butadiène-styrène ne sont pas utilisables car elles fondent lors du passage à l'étuve soit à basse, soit à haute température.

Les mesures de retrait n'ont donc été effectuées que sur les échantillons restants c'est-à-dire les échantillons dans lesquels l'armature était soit du PA 6 (série 1A à 1D), soit du PA 66 (série 2A à 2D) soit du PEBA (série 4A à 4D), soit un mélange de polyamide et de polypropylène (série 5A à 5D) soit du COPE (série 8A à 8D).

Sur ces échantillons, on mesure en réalité le post-retrait comme montré aux figures 10A et 10B. Le post-retrait est la différence entre les dimensions de la pièce injectée refroidie à température ambiante et les dimensions de cette pièce après un recuit à une température donnée pendant un certain temps. Ici, les plaquettes moulées mesurent 50 mm x 40 mm et ont une épaisseur de 2 mm ce qui signifie que sur la figure 10A, $Y = 40$ mm et $X = 50$ mm. En mesurant ensuite les dimensions Y' et X' comme indiqué en figure 10B, le retrait est représenté par la formule :

$$\text{retrait} = \Delta X = X - X' \text{ et } \Delta Y = Y - Y'.$$

Les mesures de retrait sont effectuées uniquement sur les plaquettes ayant subi le cycle appelé haute température c'est-à-dire un chauffage en étuve de 30 mn à 195°C car c'est pendant ce cycle que l'on enregistre les déformations les plus importantes.

Les résultats de ces mesures de retrait sont reportés ci-après dans le Tableau 3.

Les mesures du retrait n'ont pas été effectuées sur les échantillons dont le composant formant armature était du polyamide 11 (série 3A à 3D) car les plaquettes ont coulé au travers du poinçonnage. Elles n'ont pas été

effectuées non plus sur les plaquettes dont l'armature était du POM car ces plaquettes ont coulé au travers du poinçonnage. De la même façon, ces mesures n'ont pas été effectuées lorsque l'armature était un mélange de polypropylène et d'un terpolymère d'éthylène-propylène-diène, pour les mêmes raisons. Egalement, ces mesures n'ont pas été effectuées sur les échantillons dans lesquels l'armature était de l'acrylonitrile-butadiène styrène, pour les mêmes raisons.

Les résultats des mesures de retrait obtenus sur les échantillons restants après passage à l'étuve 30 mn à 195°C sont reportés au Tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

ARMATURE : PA 6					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
1A	39,40	49,22	0,60	0,78	1,38
1B	39,40	49,05	0,60	0,95	1,55
1C	37,75	48,65	2,25	1,35	3,60
1D	31,41	41,22	8,59	8,78	17,37
ARMATURE : PA 66					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
2A	40,00	49,40	0,00	0,60	0,60
2B	38,73	48,34	1,27	1,66	2,93
2C	39,80	47,82	0,2	2,18	2,38
2D	34,12	42,32	5,88	7,68	13,56
ARMATURE : PEBA					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
4A	37,90	48,17	2,10	1,83	3,93
4B	39,55	49,84	0,45	0,16	0,61
4C	35,23	43,94	4,77	6,06	10,83
4D	33,02	41,00	6,98	9,00	15,98

TABLEAU 3 (SUITE)

ARMATURE : alliage PA/PP					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
5A	35,42	46,41	4,58	3,59	8,17
5B	35,02	44,18	4,95	5,82	10,77
5C	31,18	41,02	8,82	8,98	17,80
5D	34,40	44,23	5,60	5,77	11,37
ARMATURE : COPE (polyéther bloc ester)					
	X' en mm	Y' en mm	ΔX en mm	ΔY en mm	Som Δ en mm
8A	36,26	47,95	3,74	2,05	5,79
8B	35,09	43,52	4,91	6,48	11,39
8C	35,72	44,63	4,28	5,37	9,65
8D	35,87	45,55	4,13	4,45	8,58

5 Des mesures de la flèche ont également été effectuées sur ces mêmes échantillons.

La flèche a été mesurée comme montré aux figures 11A et 11B.

10 Ainsi une éprouvette échantillon notée A fabriquée à partir d'une des compositions testées est placée sur un support métallique 4 et l'ensemble est passé à l'étuve. La figure 11A montre l'éprouvette A sur le support 4 avant passage à l'étuve et la figure 11B montre la même éprouvette A sur le support 4, après passage à l'étuve.

15 La flèche correspond à la valeur Z représentée en figure 11B.

Les résultats, en mm, de cette mesure de flèche, sur les échantillons sont reportés au Tableau 4 ci-après dans lequel «B.T.» signifie un passage à l'étuve à basse température c'est-à-dire 30 mn à 140°C, «H.T.» signifie passage à l'étuve à haute température c'est-à-dire 30 mn à 195°C, «+ flèche» représente la somme des flèches «B.T.» et «H.T.», et «+ famille» signifie la somme des «+ flèche» par famille d'armature.

TABLEAU 4

ARMATURE : PA 6				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
1A	0,51	0,69	1,20	11,09
1B	1,26	2,91	4,17	
1C	0,00	1,63	1,63	
1D	2,02	2,07	4,09	
ARMATURE : PA 66				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
2A	0,72	1,06	1,78	23,03
2B	3,15	6,64	9,79	
2C	1,01	1,21	2,22	
2D	3,37	5,87	9,24	
ARMATURE : PEBA				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
4A	2,53	0,51	3,04	6,92
4B	0,00	1,26	1,26	
4C	0,00	0,00	0,00	
4D	0,6	2,02	2,62	
ARMATURE : alliage PA/PP				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
5A	0,87	3,82	4,69	20,92
5B	0,56	2,1	2,66	
5C	2,98	3,59	6,57	
5D	4,86	2,14	7,00	
ARMATURE : COPE (polyéther bloc ester)				
	B.T.	H.T.	«+ flèche »	«+ famille »
8A	0,00	0,56	0,56	0,56
8B	0,00	0,00	0,00	
8C	0,00	0,00	0,00	
8D	0,00	0,00	0,00	

On peut voir à partir des résultats des Tableaux 3 et 4 que seules les compositions dans lesquelles l'armature est soit du PEBA (polyéther bloc amide) ou du

COPE (polyéther bloc ester) présentent les qualités requises en termes à la fois de retrait et de flèche c'est-à-dire en termes de déformations à chaud.

Cependant, dans la famille dans laquelle l'armature est du PEBA, lorsque l'adhésif est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, la flèche est trop importante. De la même façon, lorsque l'adhésif est un
5 terpolymère d'éthylène-ester acrylique-anhydride maléique, le retrait est trop important pour être satisfaisant.

Egalement, on voit à partir des Tableaux 1 à 4 qui précèdent qu'avec les compositions dans lesquelles
10 l'armature est du COPE et l'adhésif un copolymère d'acétate de vinyle ou un copolymère d'éthylène-ester acrylique, il n'y a pas d'adhésion à un support métallique.

En conclusion, les seules compositions présentant
15 les propriétés requises en termes de tenue en température, retrait, adhésion et flèche sont les échantillons dont les compositions sont les compositions suivantes : 4B, 4C, 8B et 8D, c'est-à-dire des compositions comprenant en tant qu'adhésif un copolymère
20 d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique ou un copolymère d'éthylène-ester acrylique ou un terpolymère d'éthylène-ester acrylique anhydride maléique et, en tant que composant d'armature, soit un polyéther bloc ester (COPE) soit un polyéther bloc amide (PEBA).

Cependant, pour être utilisables pour la
25 fabrication d'un bouchon obturateur de l'invention, ces compositions doivent également avoir les propriétés additionnelles et indispensables suivantes : aptitude au moulage en une forme quelconque, étanchéité à l'eau et à
30 la pression et conservation de toutes les propriétés ci-dessus dans un intervalle de température de -40° à $+80^{\circ}\text{C}$.

Les quatre compositions 4B, 4C, 8B et 8D pouvaient être moulées par des méthodes connues dans l'art mais seules les compositions 4B et 8B présentaient une

déformation à chaud acceptable lorsque moulées en des obturateurs.

Le test suivant a donc été réalisé pour attester de la supériorité de ces compositions 4B et 8B. Ainsi, ces
5 obturateurs ont été obtenus par moulage à un diamètre d'obturation de 40 mm. Un obturateur fabriqué à partir de chacune des compositions 4C, 4D, 8B et 8D a été réalisé.

Ces obturateurs échantillons ont été placés sur des plaques métalliques représentatives des supports
10 métalliques sur lesquels ils seront de préférence appliqués. Ces supports métalliques peuvent avoir subi ou non un traitement de surface, par exemple anti-corrosion, comme un revêtement de cataphorèse.

Comme on le voit en figure 3D, un tel obturateur
15 mono-matière est un obturateur comportant des pattes d'accrochage 3 et des lèvres d'étanchéité 2.

Sur la figure 3E, qui est une vue en coupe selon l'axe IIIIE-IIIIE de la figure 3D, on peut également voir le corps 1 qui est fait de la même matière que les pattes
20 d'accrochage 3 et les lèvres d'étanchéité 2.

La figure 3F représente une vue de dessus de l'obturateur représenté en figure 3D et 3E.

La figure 6B, montre l'obturateur fabriqué à partir de la composition 8B monté sur une plaque percée c'est-à-dire avant passage à l'étuve alors que la figure 6A
25 montre ce même obturateur après passage à l'étuve. Comme on peut le voir, la déformation et le changement de couleur sont faibles.

En comparaison, un échantillon de la composition 5D
30 est également montré sur la figure 6A. Cet échantillon présente une forte déformation et un fort changement de couleur.

Ensuite, chacun des quatre échantillons cités ci-dessus a été placé sur une plaque percée ronde comme
35 montré en figure 7 sous la dénomination «pièce avant passage en étuve».

Chacun de ces échantillons a ensuite été passé à l'étuve à haute température c'est-à-dire 30 mn à 195°C.

Comme on le voit en figure 7, l'échantillon 4B présente peu de déformation après un tel cycle de température.

Chacun des échantillons 4B, 4C, 8B et 8D a été traité de la même façon et après refroidissement, les flèches sur chacun de ces échantillons ont été mesurées.

Les résultats de ces mesures sont reportés au Tableau 5 ci-après.

TABLEAU 5

ECHANTILLON	FLECHE
4B	0,00 mm
4C	11,32 mm
8D	12,09 mm
8D	9,36 mm

Un essai d'étanchéité à l'eau est ensuite réalisé sur chacun de ces échantillons passé en étuve à haute température.

Cet essai d'étanchéité à l'eau a été réalisé comme montré en figures 8A et 8B c'est-à-dire d'abord avec l'obturateur en position verticale puis avec l'obturateur en position horizontale.

Dans ce test on soumet, en position verticale puis en position horizontale, l'obturateur noté A aux figures 8A et 8B, à une pression hydrostatique de 0,1 bar pendant 1 heure afin d'observer l'existence éventuelle de fuites.

Sur les figures 8A et 8B, l'obturateur monté sur le support est noté A, le support est noté B, la cuve contenant l'eau et permettant d'appliquer une pression hydrostatique de 0,1 bar est notée C. La référence D représente un raccord flexible amenant l'eau dans la cuve C, la référence E représente un tube en verre et la référence F représente une colonne d'eau de 100 cm de

hauteur permettant d'obtenir la pression de 0,1 bar dans la cuve C.

Pour être utilisable pour les buts de l'invention, l'obturateur ne doit pas présenter de fuite après avoir
5 été exposé pendant 1 heure au minimum sous une pression hydrostatique de 0,1 bar.

Seuls les échantillons 4B et 8B c'est-à-dire fabriqués à partir des compositions de l'invention ont passé avec succès ce test.

10 Enfin, comme on l'a dit au départ, il faut que l'obturateur selon l'invention adhère à son support, de préférence métallique.

Dans ce but, et pour démontrer encore la supériorité de la composition de l'invention, les
15 résistances au décollement d'obturateurs obtenus à partir des compositions 4B et 8B selon l'invention et celles d'obturateurs obtenus à partir de compositions n'entrant pas dans le cadre de l'invention ont été mesurées, après passage en étuve à haute température de ces obturateurs
20 montés sur une plaque métallique. Ces tests sont effectués à température ambiante sur l'appareil montré en figure 9.

Comme représenté en figure 9, une tige cylindrique de poinçonnement G d'un diamètre de 10 mm est fixée à
25 l'un des plateaux de la machine de compression de manière que l'axe de la tige soit perpendiculaire au plan des obturateurs A constitués des différentes compositions testées.

L'obturateur est une plaque de 50 mm x 40 mm, d'une
30 épaisseur de 2 mm ayant subi un cycle en étuve soit à basse température soit à haute température.

L'obturateur est maintenu par le porte-éprouvette noté H en figure 9. Il s'agit d'une plaque en acier comportant un poinçonnage oblong de 40 mm x 20 mm.
35 L'épaisseur du porte éprouvette est de 1 mm.

On mesure la force nécessaire pour décoller l'obturateur A du porte-éprouvette H.

Ces essais ont été effectués sur chacun des échantillons de la série 1A à 1D, de la série 2A à 2D, de la série 4A à 4D, de la série 5A à 5D et de la série 8A à 8D.

- 5 Les résultats de ces tests sont reportés au Tableau 6 ci-après.

Dans ce Tableau «B.T» signifie un cycle thermique en étuve à basse température c'est-à-dire 30 mn à 140°C et «H.T.» signifie un cycle à haute température dans l'étuve c'est-à-dire un passage de 30 minutes à 195°C et la valeur numérique reportée représente la force nécessaire pour décoller l'obturateur A.

10

TABLEAU 6

ECHANTILLON	FORCE APRES B.T.	FORCE APRES H.T.
1A	---	6,5 daN
1B	30 daN	45 daN
1C	1 daN	5 daN
1D	---	10 daN
2A	3,5 daN	8,5 daN
2B	>40 daN	>40 daN
2C	1,5 daN	3 daN
2D	5 daN	9 daN
4A	3 daN	9 daN
4B	5,5 daN	15 daN
4C	0,5 daN	6 daN
4D	6,5 daN	13 daN
5A	12 daN	20 daN
5B	13 daN	25 daN
5C	11 daN	4 daN
5D	4 daN	4,5 daN
8A	---	3,5 daN
8B	14 daN	24 daN
8C	---	4 daN
8D	8 daN	20 daN

On voit à partir des résultats reportés au Tableau 6 pris en combinaison avec les résultats reportés au Tableaux 1 à 5 que les compositions 4B et 8B sont les seules possédant toutes les propriétés requises. La
5 déformation à chaud (retrait, flèche) étant un critère très important, la composition préférée de l'invention est la composition 4B.

L'échantillon 4B correspond à une composition comprenant 75 % en poids d'un composant adhésif qui est
10 un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique, comprenant 14 % en poids d'unités acétate de vinyle, entre 0,8 % et 1 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène et 25 % en poids d'un polyéther bloc amide dont les blocs amide sont du
15 Nylon® 6, c'est-à-dire du polyamide 6 obtenu par condensation d' ϵ -caprolactame, et dont les segments éther sont à base d'éthylène glycol avec un peu de propylène glycol.

L'échantillon 8B correspond à un obturateur
20 fabriqué à partir d'une composition contenant 75 % en poids d'un adhésif qui est le même copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique que ci-dessus, et 25 % en poids d'un composant d'armature qui est un polyéther bloc ester dont la partie ester est
25 constituée de polybutylène téréphtalate et dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol.

Dans cette composition, le composant adhésif a une température de fusion de 95°C et le composant formant armature a une température de fusion de 207°C.

30 Ainsi, cette composition commençait à présenter une adhésion acceptable dès un passage en étuve à 100°C mais au détriment d'un allongement du temps de séjour à 1h. De la même façon, le bouchon obturateur fait à partir de cette composition gardait sa forme après un passage en
35 étuve à 200°C pendant 15 mn.

Des essais ont été réalisés également avec une composition contenant toujours en tant qu'adhésif le même

copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique et où le composant d'armature était le même polyéther bloc amide que dans la composition 4B mais modifié par un copolymère d'éthylène-propylène.

5 L'essai a également été réalisé avec en tant qu'adhésif le même copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique et le polyéther bloc amide utilisé pour l'échantillon 4B mais en mélange avec un terpolymère d'éthylène-propylène diène. Les résultats
10 étaient également excellents.

De la même façon, des essais ont été réalisés avec en tant qu'adhésif le même copolymère d'éthylène acétate de vinyle greffé anhydride maléique mais de plus modifié par un greffage de polyéthylène ou de polypropylène et
15 un composant d'armature soit composé de PEBA, soit de COPE.

Les résultats obtenus étaient également excellents.

Par ailleurs, on a fait varier les proportions relatives d'acétate de vinyle, d'éthylène et d'anhydride maléique du composant adhésif. On alors constaté que les
20 propriétés de la composition de l'invention étaient toujours bonnes lorsque le composant adhésif contenaient entre 0,5 % et 40 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 15 % en poids d'anhydride maléique, le
25 reste étant de l'éthylène. Elles étaient cependant légèrement meilleures lorsque le composant adhésif contenait entre 5 et 25 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 et 10 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

30 En dehors des limites inférieure et supérieure de poids, en chacun des composants, indiquées ci-dessus, les propriétés d'adhésion et de maintien de la forme, de la pièce fabriquée, étaient perdues.

Cependant, l'adhésif préféré reste l'adhésif décrit
35 pour les compositions 4B et 8B.

On a également réalisé des essais avec un composant adhésif constitué d'un copolymère d'éthylène acétate de

vinyle non greffé avec de l'anhydride maléique mais modifié, à la place, pour contenir des fonctions époxy. Les résultats étaient également bons. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque les fonctions époxy
5 étaient fournies par des méthacrylate de glycidyle ou en acide acrylique ou un acide méthacrylique. De préférence, dans ce cas on utilisera du méthacrylate de glycidyle en une quantité de 1 à 10 % en poids.

Cependant, dans la composition toute préférée de
10 l'invention, l'adhésif est un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique ayant une teneur en poids en unités acétate de vinyle de 14% et une teneur en poids en anhydride maléique de 0,8 % à 1 %, le reste étant de l'éthylène et le polyéther bloc amide
15 préféré utilisé dans l'invention est un polyéther bloc amide dans lequel les blocs amide sont constitués de polyamide 6 et les segments éther-sont à base d'éthylène glycol et/ou de propylène glycol.

Lorsqu'utilisé en mélange avec le terpolymère
20 d'éthylène-propylène-diène, le diène préféré est le butadiène.

Enfin, lorsque le composant d'armature est un polyéther bloc ester comme dans la composition 8B, la partie ester est de préférence constituée par du
25 poly(butylène téréphtalate) (PBTP) dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol.

De la même façon, d'excellents résultats ont été obtenus lorsque le rapport en poids du composant adhésif
30 au composant d'armature variait de 80 :20 à 50 :50 bien que le rapport préféré en poids, lorsque le composant d'armature est du PEBA ou un mélange de PEBA avec un autre composant tel que défini ci-dessus soit de 75 :25.

En revanche, lorsque le composant d'armature est un
35 polyéther bloc ester dont la partie ester est constituée par du polybutylène téréphtalate (PBTP) et dont la partie éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou

propylène glycol, le rapport préféré en poids du composant adhésif au composant d'armature est de 60 :40.

Ainsi, une composition telle que définie ci-dessus présente d'excellentes qualités de tenue en température, d'étanchéité à la pression, et d'adhésion sur tout support métallique. La composition de l'invention peut également contenir tout additif nécessaire lui conférant d'autres propriétés.

De tels additifs sont bien connus dans l'art et à titre d'exemple, on peut citer : les résines dites «tackifiantes» c'est-à-dire conférant un collant au toucher, des agents ignifugeants, des matériaux de renforcement, des charges faisant volume ou anti-statiques ou fongicides, des anti-oxydants, des stabilisants contre la décomposition à la lumière ou la chaleur, ou des colorants.

Les additifs peuvent être ajoutés seuls ou en mélange de plusieurs.

Ils sont ajoutés habituellement en des quantités variant entre environ 0,03 % et 5 % en poids, mais toute quantité conférant les propriétés supplémentaires désirées à la composition de l'invention, sans affecter de manière nocive ses propriétés remarquables, pourra être utilisée.

Parmi les agents ignifugeants préférés, on citera les agents ignifugeants du type halogène, tels que le tétrabromobenzène, les dérivés du phosphate tels que des phosphates de chloroalkyle; l'alumine hydratée ou l'oxyde d'étain hydraté.

En tant que matériau de renforcement utilisé dans l'invention on peut utiliser des fibres, des paillettes ou des billes de verre, de carbone ou de mica. Les charges préférées sont le talc, la craie, et la silice.

Parmi les résines tackifiantes préférées, on peut citer des résines du type terpène phénolique dont l'ajout confère un collant au toucher à froid ou à chaud.

Comme on le verra dans ce qui suit, une résine tackifiante préférée est une résine conférant un collant au toucher à froid, du type ester glycolique.

Plus particulièrement, une résine préférée et
5 particulièrement avantageuse est une résine du type ester d'éthylène glycol ou ester de propylène glycol.

La composition de l'invention peut donc être
avantageusement utilisée pour la fabrication
d'obturateurs pour obturer une ouverture quelconque dans
10 tout type de support et en particulier métallique et de réaliser l'étanchéité à l'eau, à la pression et à la poussière de cet obturateur.

Cet obturateur peut être tel que représenté aux
figures 3A à 3F déjà discutées.

15 Cependant, cet obturateur peut également être tel que représenté aux figures 3G et 3H c'est-à-dire sans patte d'accrochage mais avec une rainure 6 pratiquée dans le corps 1 de l'obturateur pour le maintenir en place dans l'ouverture.

20 Cependant, le bouchon obturateur fabriqué à partir de la composition de l'invention étant flexible, la présence de pattes d'accrochage ou la présence d'une rainure n'est pas nécessaire car le bouchon obturateur de l'invention peut obturer l'ouverture et être maintenu en
25 place, avant passage en étuve par encastrément élastique dans l'ouverture.

Ces deux types d'obturateurs représentés aux
figures 3A à 3H peuvent être réalisés par moulage par injection de la composition de l'invention.

30 La composition de l'invention pourra être utilisée pour ce moulage par injection soit par injection simultanée, en les proportions voulues, de pastilles du composant adhésif et de pastilles du composant formant armature et des additifs souhaités, soit par d'abord
35 mélange intime de tous ces composants, fusion et remise en pastilles de la composition formée puis injection de la composition ainsi formée.

Un autre mode de réalisation du bouchon obturateur de l'invention est représenté aux figures 4A et 4B.

Comme on le voit sur ces figures, le bouchon obturateur de l'invention est composé d'une simple plaque 7 ayant des dimensions supérieures à l'ouverture à obturer, plaque 7 revêtue sur au moins une de ses faces d'un film 8 composé de la composition de l'invention contenant une résine collante au toucher à froid, telle qu'une résine du type ester glycolique, de préférence ester d'éthylène glycol ou ester de propylène glycol.

De préférence, la résine collante au toucher à froid sera présente en des quantités comprises entre 0,2 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux car le film 8 a alors un collant à froid et ainsi assure l'auto-maintien du bouchon obturateur sur le support 4 comportant l'ouverture à obturer, avant passage à l'étuve.

Ce film 8 aura de préférence une épaisseur comprise entre 0,3 mm et 3 mm.

La plaque 7 ayant sur au moins une de ses faces ce film 8 pourra également avoir une faible épaisseur telle que de 0,5mm à 5 mm.

Ainsi, ce mode de réalisation de l'invention présente deux avantages supplémentaires, le premier étant que le bouchon obturateur ainsi réalisé s'adaptera à la forme de son support 4 en raison de sa souplesse et le second étant que le bouchon obturateur ainsi réalisé occupera un faible volume par rapport à un obturateur classique.

La plaque 7 sur laquelle est apposé le film 8 fait de la composition de l'invention contenant une résine conférant un collant au toucher à froid pourra être constituée de tout matériau voulu à condition qu'il ne se décompose pas ou ne fonde pas ou ne devienne pas trop

visqueux aux températures définies ci-dessus de passage en étuve.

Ainsi, elle pourra être constituée d'une composition de l'invention contenant ou non des résines
5 tackifiantes.

Elle pourra également être constituée de matériaux spécifiques conférant des propriétés spécifiques au bouchon obturateur de l'invention.

Par exemple, la plaque 7 pourra être une plaque
10 métallique lorsque des propriétés électriques sont recherchées.

Elle pourra être en élastomère, ce qui conférera des propriétés de filtration acoustique améliorées au bouchon obturateur de l'invention, en particulier
15 lorsqu'on utilisera un élastomère alvéolaire. Dans ce cas, le bouchon obturateur aura également des propriétés de glissement améliorées, c'est-à-dire que le glissement sera réduit.

Si l'on veut au contraire augmenter les propriétés
20 de glissement du bouchon obturateur, on utilisera alors une plaque 7 composée de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Si on veut augmenter la rigidité du bouchon obturateur de l'invention, on utilisera une plaque 7 faite d'un plastique rigide du type polyamide ou alliage
25 de polyamide et polypropylène, par exemple.

La plaque 7 pourra être également composée d'une composition thermofusible contenant un agent s'expansant à chaud, de préférence à une température égale à la température minimale des étuves actuellement utilisées,
30 c'est-à-dire de 140°C, ce type de bouchon obturateur pourra être réalisé par exemple par co-extrusion de la plaque 7 et du film 8.

Dans tous les cas, après passage à l'étuve, l'adhésion est réalisée grâce à la fusion du composant
35 adhésif et à son durcissement ultérieur.

Le bouchon obturateur de l'invention conservera une forme acceptable comme montré sur la figure 7 grâce au composant formant armature, après ce passage à l'étuve.

Bien que l'invention ait été décrite en référence à
5 des exemples de réalisation du bouchon de forme cylindrique obturateur, celle-ci n'est nullement limitée à ces exemples. Ainsi, en raison des excellentes propriétés d'aptitude au moulage de la composition de l'invention, le bouchon obturateur pourra prendre toute
10 autre forme que celle cylindrique décrite ici.

De plus, la composition thermocollante de l'invention pourra être, à l'évidence, utilisée pour la fabrication de toute autre pièce qu'un bouchon obturateur et pour d'autres usages, par exemple comme pour la
15 fabrication de films d'emballage alimentaire ou pour réaliser l'isolation acoustique de pièces ne comportant pas d'ouverture.

De la même façon, les couples temps/température donnés ici sont ceux utilisés actuellement, mais, comme
20 on l'a déjà indiqué, ces couples pourront être modifiés, tant que les propriétés d'adhésion et de conservation de la forme des pièces fabriquées à partir des compositions de l'invention seront gardées.

C'est dire que la composition de l'invention peut
25 avoir de nombreuses applications qui apparaîtraient aisément à l'homme de spécialisation ordinaire dans l'art.

REVENDICATIONS

1. Composition thermocollante du type comprenant un composant adhésif et un composant formant armature caractérisée en ce que :

a) le composant adhésif est choisi parmi

5 - un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) greffé anhydride maléique, optionnellement greffé-polyéthylène ou polypropylène, et

- un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) modifié pour avoir des fonctions époxy, et

10 b) le composant formant armature est choisi parmi

- un polyéther bloc ester (COPE) et,

- un polyéther bloc amine (PEBA) optionnellement en mélange avec un copolymère d'éthylène-propylène, ledit copolymère d'éthylène-propylène pouvant être remplacé en
15 totalité ou en partie par un terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM).

2. Composition thermocollante selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique
20 contient entre 0,5 % et 40 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,05 % et 15 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

3. Composition thermocollante selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit
25 copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique contient entre 5 % et 25 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,5 % et 10 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

4. Composition thermocollante selon l'une des
30 revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit copolymère d'éthylène-acétate de vinyle greffé anhydride maléique contient 14 % en poids d'unités acétate de vinyle et entre 0,8 % et 1 % en poids d'anhydride maléique, le reste étant de l'éthylène.

5. Composition thermocollante selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans ledit copolymère d'éthylène-d'acétate de vinyle modifié pour avoir des fonctions époxy, les fonctions époxy sont amenées par du méthacrylate de glycidyle ou un acide acrylique ou acide méthacrylique

6. Composition thermocollante selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient 1 à 10 % en poids de méthacrylate de glycidyle.

10 7. Composition thermocollante selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composant formant armature est un polyéther bloc ester (COPE) dont la partie ester est constituée par du poly(butylène téréphtalate) (PBTP) et dont la partie
15 éther est constituée de motifs éthylène glycol et/ou propylène glycol.

8. Composition thermocollante selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le matériau d'armature est un mélange de PEBA et d'un copolymère
20 d'éthylène-propylène et/ou d'un terpolymère d'éthylène-propylène diène, et en ce que le PEBA est constitué de blocs de Nylon® 6 et de segments éther à base d'éthylène glycol et/ou propylène glycol et en ce que le diène du terpolymère d'éthylène-propylène-diène, lorsque présent,
25 est du butadiène.

9. Composition thermocollante selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport en poids entre ledit composant adhésif et ledit composant formant armature est compris entre 80 :20 et
30 70 :30.

10. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le rapport en poids entre le composant adhésif et le polyéther bloc ester est de 60 :40.

35 11. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le rapport en poids entre le

composant adhésif et le composant formant armature est de 75 :25.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus
5 des additifs tels que des résines conférant un collant au toucher, des agents ignifugeants, des agents de renforcement, des agents antistatiques, des agents antifongicides, des agents anti-oxydants, des stabilisants à la lumière et à la chaleur, des colorants, ainsi que des
10 charges, seuls ou en mélange de plusieurs.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une résine conférant un collant au toucher à froid.

14. Composition selon la revendication 13,
15 caractérisée en ce que ladite résine conférant un collant au toucher à froid est du type ester glycolique.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit ester glycolique est un ester de diéthylène glycol ou un ester de dipropylène glycol.
20

16. Composition selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisée en ce qu'elle contient entre 0,2 % et 10 % en poids de ladite résine, par rapport au poids total de la composition.

17. Bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque d'un support caractérisé en ce qu'il est constitué d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
25

18. Bouchon selon la revendication 17, caractérisé
30 en ce qu'il comprend une surface de dimensions supérieures à celles de l'ouverture à obturer ainsi qu'un moyen d'accrochage dans ladite ouverture.

19. Bouchon d'obturation d'une ouverture quelconque d'un support (4) caractérisé en ce qu'il est constitué
35 d'une plaque (7) ayant des dimensions supérieures à celles de l'ouverture à obturer, et ayant une température de fusion et/ou décomposition supérieure à la température

maximale utilisée pour coller le bouchon sur son support et en ce que la plaque (7) est revêtue sur au moins une de ses faces d'un film (8) fait d'une composition selon l'une des revendications 13 à 16.

5 20. Bouchon selon la revendication 19, caractérisé en ce que la plaque (7) est constituée d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

10 21. Bouchon selon la revendication 19, caractérisé en ce que la plaque (7) est constituée d'un matériau choisi dans le groupe constitué par un métal, un élastomère, un élastomère alvéolé, un plastique rigide, du polytétrafluoroéthylène et une composition thermofusible contenant un agent d'expansion se décomposant à une température supérieure ou égale à
15 140°C.

22. Bouchon selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisée en ce que la plaque (7) a une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 5 mm et en ce que le film (8) a une épaisseur comprise entre 0,3 mm et 3 mm.

20 23. Bouchon selon l'une des revendications 17 à 22, caractérisé en ce que le support (4) dont l'ouverture à obturer est un support métallique.

25 24. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la fabrication d'un bouchon pour obturer une ouverture quelconque de tout type de support.

25 25. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, pour la fabrication de tout type de produit industriel.

1/7

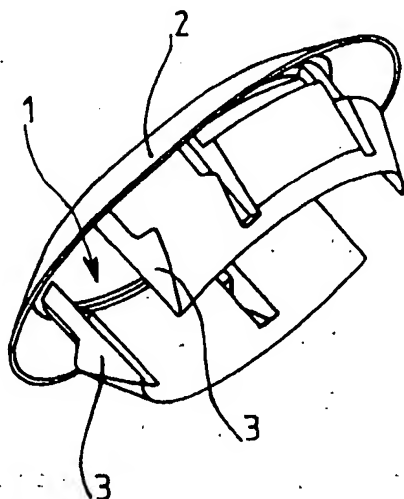


FIG. 1A

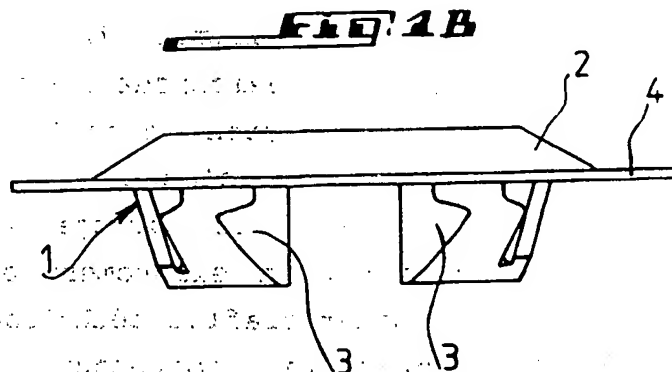


FIG. 1B

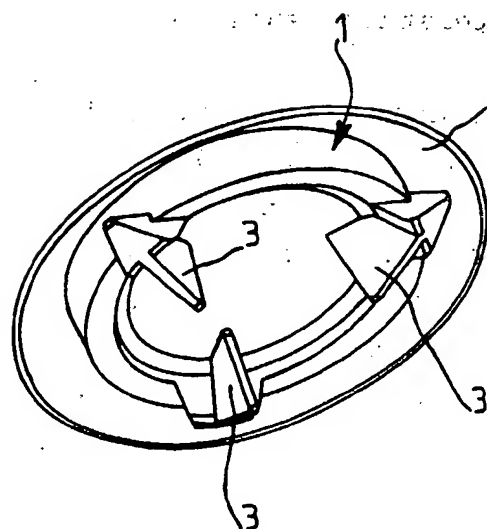


FIG. 3A

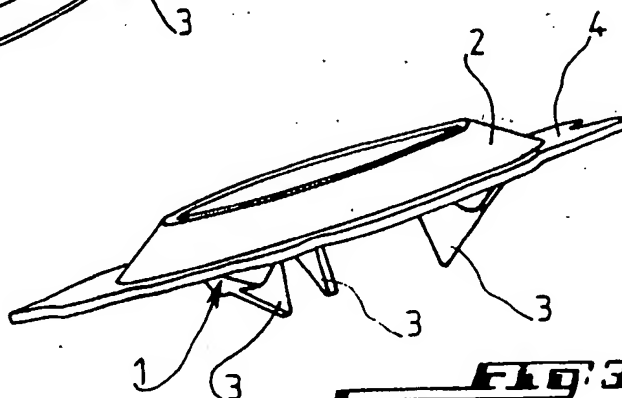


FIG. 3B

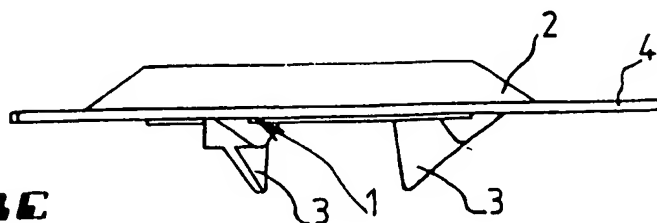


FIG. 3C

2/
7

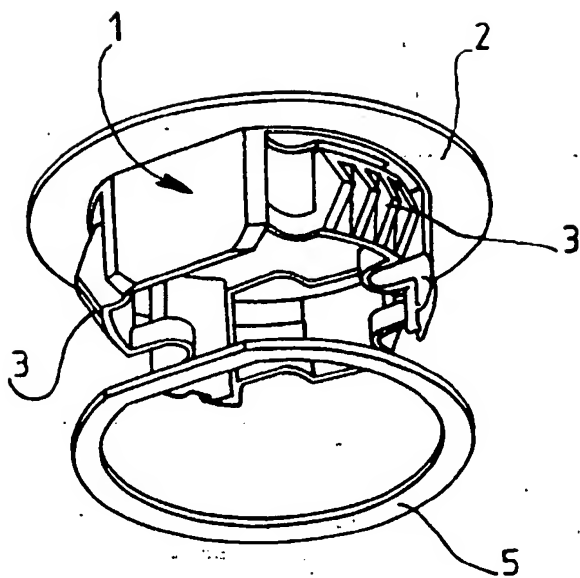


FIG. 2A

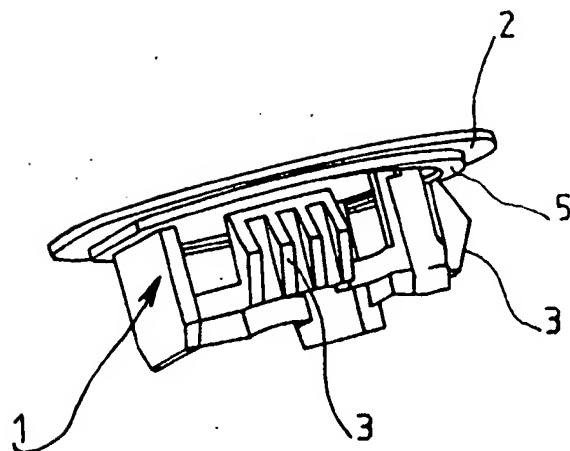


FIG. 2B

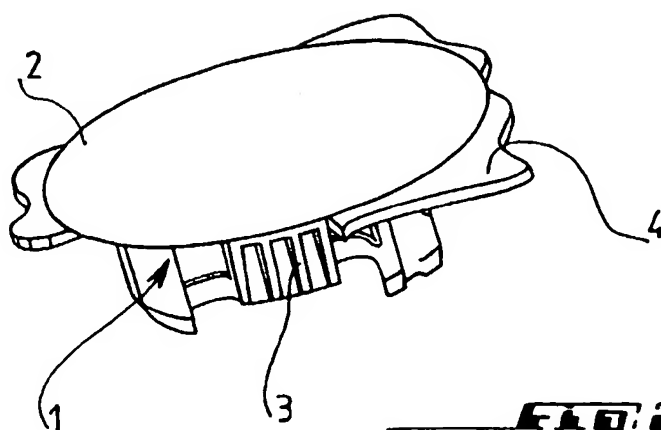


FIG. 2C

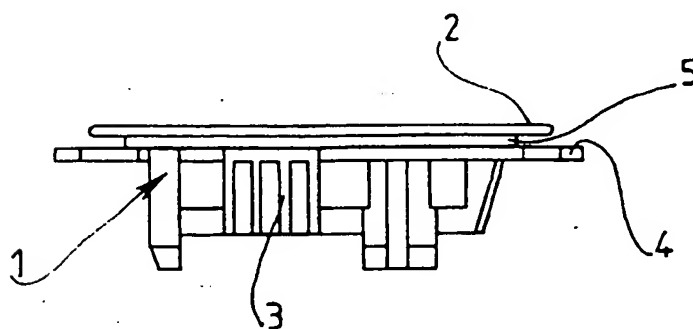
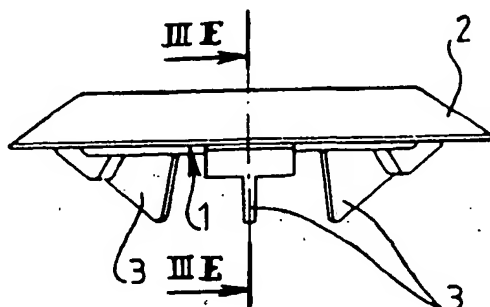
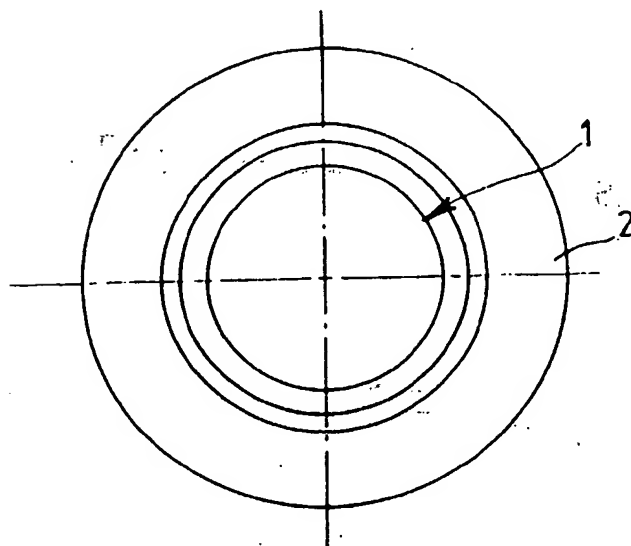
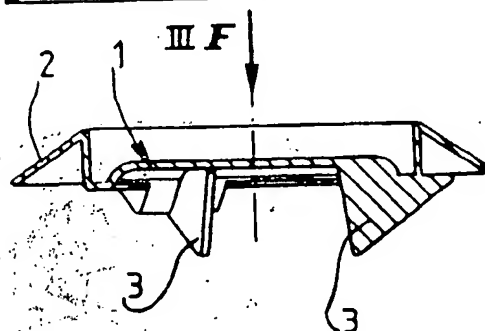
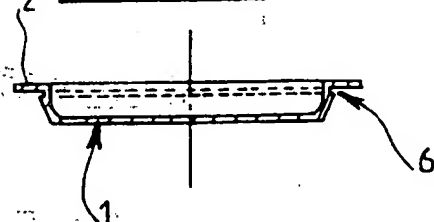
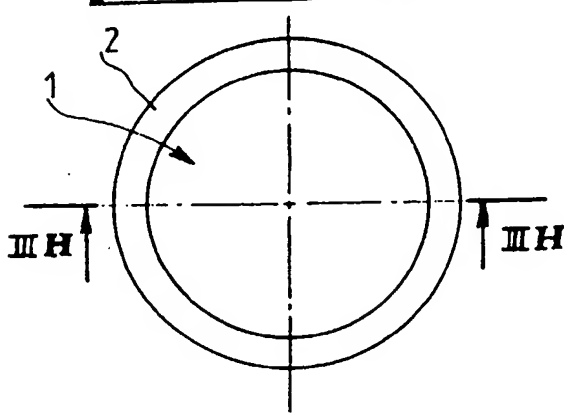
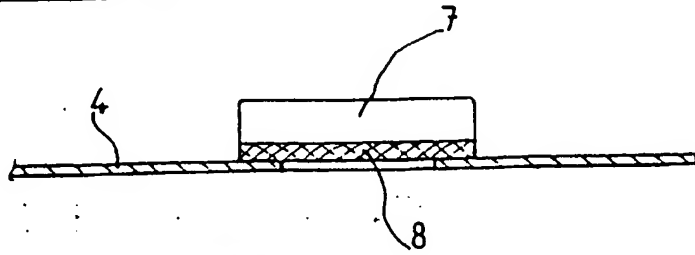
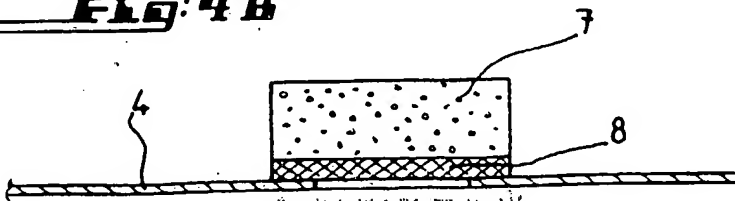


FIG. 2D

3/7

FIG. 3 D**FIG. 3 E****FIG. 3 F****FIG. 3 H****FIG. 3 G****FIG. 4 A****FIG. 4 B**

4/7

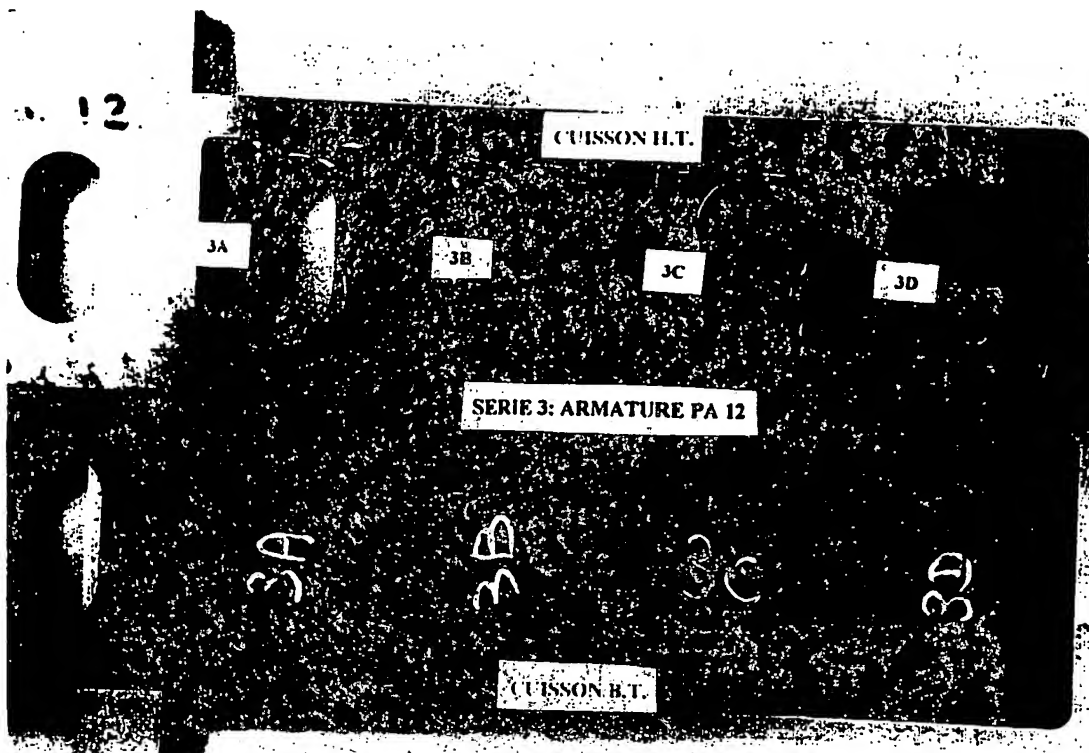


FIG. 5

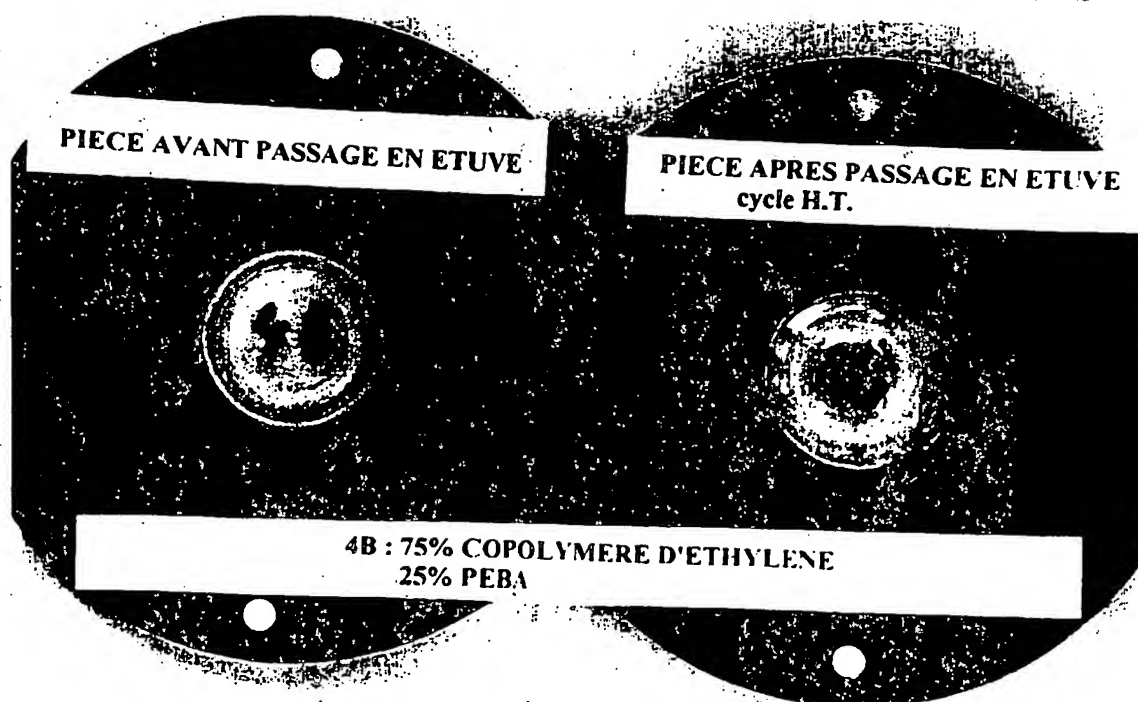


FIG. 7

5/
7



FIG. 6 A

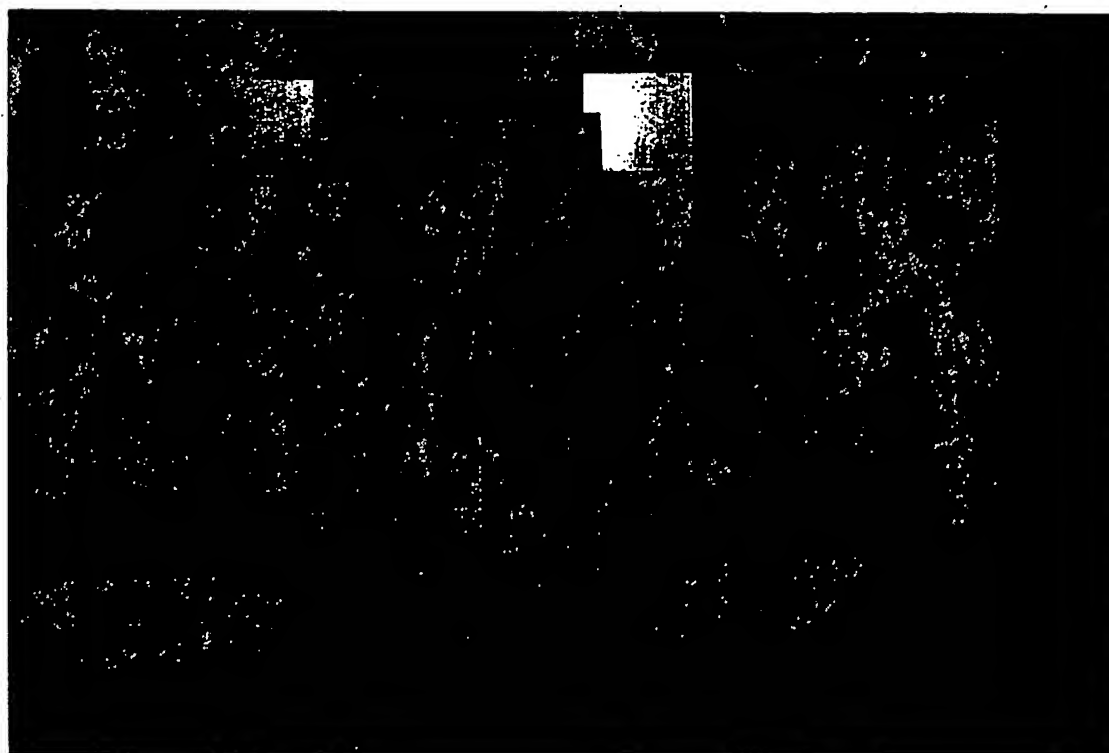
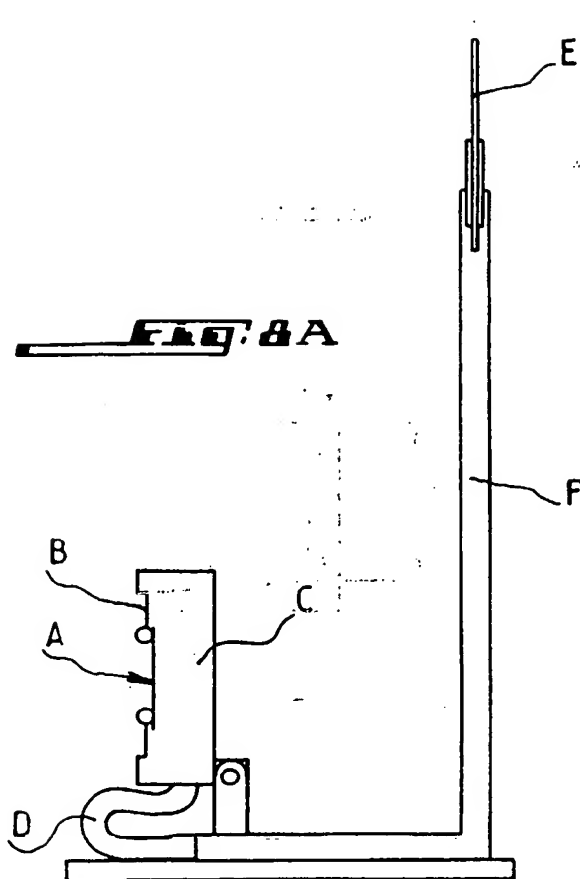
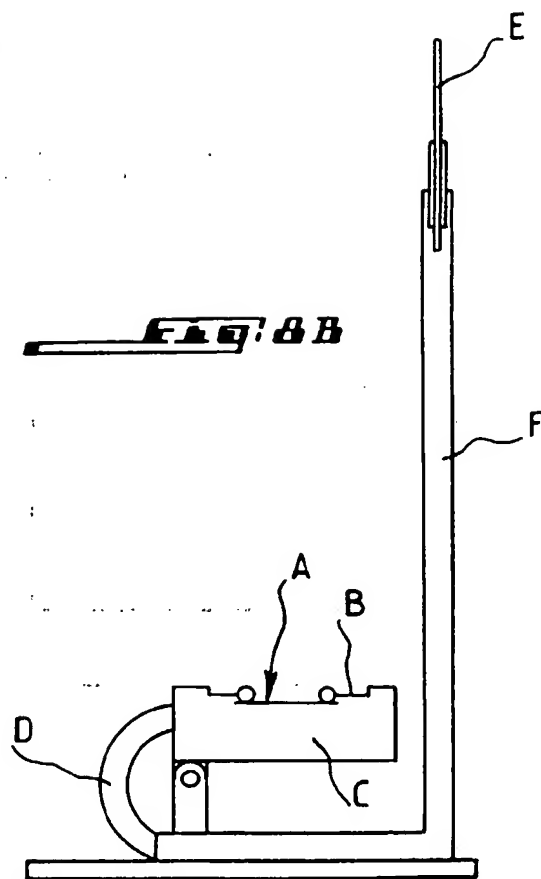
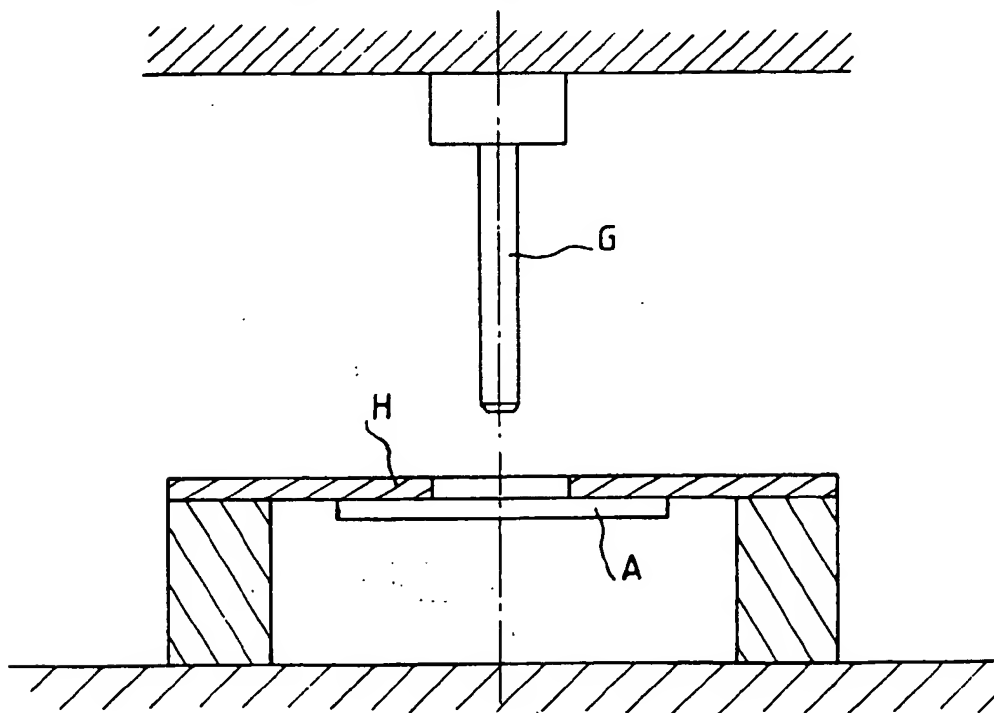
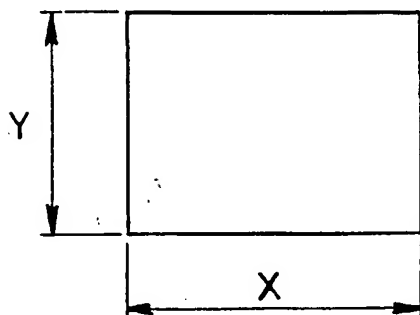
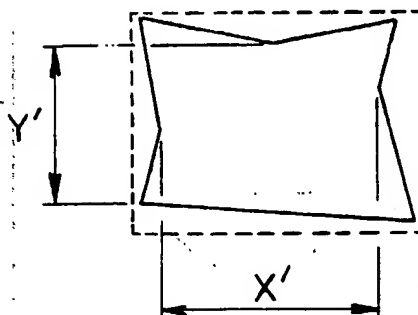
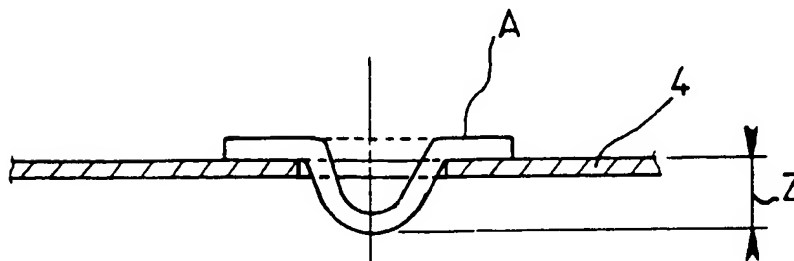
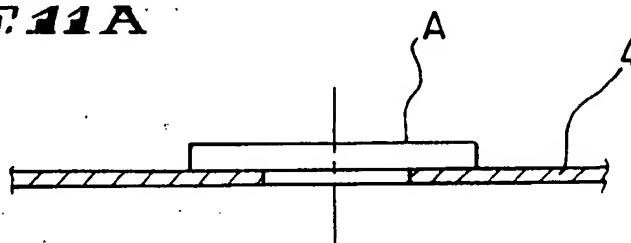


FIG. 6 B

6/7

FIG. 8A**FIG. 8B****FIG. 9**

$\frac{7}{7}$ **FIG. 10 A****FIG. 10 B****FIG. 11 A****FIG. 11 B**

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2781496

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 559733
FR 9809310

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 602 056 A (WANICZEK HELMUT ET AL) 22 juillet 1986 * colonne 1, ligne 46-69 ; colonne 2, ligne 14-22 ; colonne 3, ligne 3-9 * * colonne 2, ligne 54-64 *	1-3, 12-16,25	
X	EP 0 733 558 A (RAPID SA) 25 septembre 1996 * page 4, ligne 14 * * page 3, ligne 24 - page 4, ligne 13 *	1-3,5, 12,17-25	
Y	EP 0 228 819 A (AMERICAN CAN PACKAGING INC ;KENDALL MCGAW LAB INC (US)) 15 juillet 1987 * revendications 1,4 ; page 5, ligne 16-24* * abrégé *	1-4,7-25	
Y	EP 0 345 069 A (DU PONT) 6 décembre 1989 * revendication 9,1 ; page 3, ligne 50-55 ; page 3, ligne 6-19 * * page 2, ligne 36-46 *	1-4,7-25	
Y	EP 0 779 307 A (KANEGAFUCHI CHEMICAL IND) 18 juin 1997 * page 6, ligne 7 - page 7, ligne 26 *	1-5,7,8, 12,13, 16,25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Y	US 3 760 031 A (SATO K ET AL) 18 septembre 1973 * revendications 6,2,1 * * colonne 4, ligne 13-37 *	1-5,7,8, 12,13, 16,25	C09J B62D B65D C08J C08K C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 février 1999		Hammond, A	

2

PO FORM 1503 03 82 (P04C13)

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un
autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication
ou arrière-plan technologique généra
O : divulgation non-écrite

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
& : membre de la même famille, document correspondant

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)